



PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of  
the following application as filed with this Office.

Date of Application:       October 5, 2001

Application Number:       2001-310453

Applicant(s):           KAWASAKI STEEL CORPORATION

November 2, 2001

Commissioner,  
Patent Office

Kozo OIKAWA

Certification No. 2001-3095895



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2001年10月 5日

出 願 番 号

Application Number: 特願2001-310453

出 願 人

Applicant(s): 川崎製鉄株式会社

2001年11月 2日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 01J00835  
 【提出日】 平成13年10月 5日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 B09C 1/08  
 C02F 1/50  
 C02F 1/70

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社  
 技術研究所内

【氏名】 中丸 裕樹

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社  
 技術研究所内

【氏名】 尾野 友重

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社  
 技術研究所内

【氏名】 加藤 嘉英

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080159

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 望稔

【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】

【識別番号】 100030217

【弁理士】

【氏名又は名称】 三和 晴子

【電話番号】 3864-4498

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-203326

【出願日】 平成13年 7月 4日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006910

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9712299

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉ならびに土壌、水および／またはガスの浄化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄粉の表面に、電気抵抗率が  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  以下である無機化合物が担持されていることを特徴とする有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉。

【請求項 2】

前記無機化合物は、Ca、Ti、V および Cr から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む無機化合物であり、かつ該無機化合物は、窒化物、酸化物、硫化物および炭化物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉。

【請求項 3】

土壌、水およびガス中の少なくとも一つに含有される有機ハロゲン化合物を、鉄粉と接触させて、該有機ハロゲン化合物を脱ハロゲン化分解することにより、有機ハロゲン化合物で汚染された土壌、水および／またはガスを浄化する方法において、

前記鉄粉の表面には、電気抵抗率が  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  以下の無機化合物が担持されていることを特徴とする土壌、水および／またはガスを浄化する方法。

【請求項 4】

前記鉄粉の表面に担持されている前記無機化合物は、Ca、Ti、V および Cr から選ばれる少なくとも 1 種の金属元素を含む無機化合物であり、かつ該無機化合物は、窒化物、酸化物、硫化物および炭化物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 に記載の土壌、水および／またはガスを浄化する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機ハロゲン化合物を脱ハロゲン化分解する能力が優れている鉄粉

、および前記鉄粉を用いて、有機ハロゲン化合物で汚染された土壌、水および／またはガスを浄化する方法に関する。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 【従来の技術】

近年、半導体工場、金属加工工場等において、脱脂溶剤として以前から多量に使用され、使用後、排出、投棄されてきたトリクロロエチレン（T C E）のような有機ハロゲン化合物による土壌や地下水の汚染が、大きな社会問題となっている。

従来、これらの汚染を処理する方法として、汚染地下水については、汚染地下水を土壌外に抽出して無害化処理する真空抽出法や揚水曝気法等が知られている。汚染土壌については、汚染土壌を掘削し、加熱処理して無害化する熱脱着法や熱分解法が知られている。また、土壌中または地下水中の汚染物質を分解して無害化する方法として、微生物を利用したバイオレメディエーション法による浄化法が知られている。

#### 【 0 0 0 3 】

しかしながら、汚染物質を含む土壌、地下水や土壌ガスを地中より抽出・揚水した後、汚染物質を除去したり、分解したりする真空抽出、揚水曝気等の方法では、汚染物質の除去、分解のために、活性炭や分解剤を使用するにあたり、地上に設備を設け、抽出・揚水した後、汚染物質に無害化処理を施す等、高コストな別途処理を必要としている。

また、掘削土壌を高温で熱分解する方法では、土壌を加熱処理する大がかりな設備が必要であり、かつ、土壌粒子自体が熱により変質し、例えば、生物を生息させるといった土壌本来の機能が著しく損なわれるため、処理後の土壌の再利用が難しい。

バイオレメディエーション法では、各々の土壌の持つ特性の違いから、すべての土壌に適応できるものではなく、また、適応した場合でも、微生物の作用によるため反応が遅く、長期の処理期間を必要とし、実用性が乏しい。

#### 【 0 0 0 4 】

上記のような従来の土壌や地下水の汚染対策の問題点を克服するべく、汚染原

因の有機ハロゲン化合物を、還元剤として作用する鉄と接触させて、有機ハロゲン化合物を脱ハロゲン化分解して無害化する方法が種々提案されており、注目されつつある。

例えば、特表平5-501520号公報には、地下水の流路に溝を掘り、粒状、切片状、繊維状等の形状の鉄を充填し、汚染原因の有機ハロゲン化合物と接触させることで、有機ハロゲン化合物を脱ハロゲン化分解して無害化する方法が記載されている。ここで用いられる鉄は、特別に調製する必要はなく、金属切断過程で生じる廃棄物や、鉄製造過程で出てくるような純度の低い鉄粉である。

また、特表平6-506631号公報には、原理的には特表平5-501520号公報の方法と同様であるが、金属鉄に活性炭を混合したものをを用いて、地下水中に汚染物質として含まれる有機ハロゲン化合物を無害化する方法が記載されている。

#### 【0005】

また、特開平11-235577号公報には、地下水面より上方の土壌や、掘削後の土壌に含まれる有機塩素化合物を、鉄粉と接触させて、脱塩素化分解して無害化する方法が提案されている。この方法においては、C含有量0.1%以上、比表面積 $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上で、相対質量比で、50質量%以上が $150 \mu\text{m}$ の篩目を通過する粒度の鉄粉を用いる必要があり、海綿状の鉄鉱石還元鉄粉が推奨されている。

WO97/04868号公報には、鉄粉に、Cu、Co、Ni、Mo、Bi、Sn、Pb、Ag、Cr、Pd、PtおよびAuからなる群より選ばれた少なくとも一種の金属を析出させた混合金属を、有機ハロゲン化合物で汚染された水性組成物と接触させることにより、有機ハロゲン化合物を脱ハロゲン化分解して、水性組成物を浄化する方法が記載されている。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

前記した汚染物質である有機ハロゲン化合物を還元剤として作用する鉄と接触させて、有機ハロゲン化合物を脱ハロゲン化分解して無害化する方法はいずれも、コスト的に優れており、従来からの汚染土壌、汚染地下水対策と一線を画する

ものである。しかしながら、前記した方法で使用される鉄は、必ずしもその目的、用途のために最適化されたものではなく、有機ハロゲン化合物を必ずしも十分な速度で分解できないという問題があった。

これに対し、W O 9 7 / 0 4 8 6 8 号公報に開示される方法は、鉄粉表面に Cu などの金属を析出させて、鉄粉の還元作用を高めることにより、有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解の速度の向上を図ったものであり、確かに金属添加による効果が認められる。しかし、この方法で使用される金属の一部、例えば、錫等は、それ自身が有害であり、また、一部の金属例えば、モリブデン、白金、金等は非常に高価であるといった新たな問題が生じる。

#### 【0007】

したがって、本発明は、有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解の速度が速く、かつ、鉄粉に含まれる金属による二次汚染の問題やコスト問題が解決された有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉の提供と、前記鉄粉を用いて、有機ハロゲン化合物で汚染された土壌、地下水等の水および／またはガスを簡便かつ迅速に、二次汚染の心配なく、低コストで浄化する方法を提供することを課題とする。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、鉄粉の表面に、電気抵抗率が  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  以下である無機化合物が担持されていることを特徴とする有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉を提供する。

#### 【0009】

本発明の有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉において、前記無機化合物は、Ca、Ti、V および Cr から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む無機化合物であり、かつ該無機化合物は、窒化物、酸化物、硫化物および炭化物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

#### 【0010】

また、本発明は、土壌、水およびガス中の少なくとも一つに含有される有機ハロゲン化合物を鉄粉と接触させて、該有機ハロゲン化合物を脱ハロゲン化分解す



ることにより、有機ハロゲン化合物で汚染された土壌、水および／またはガスを浄化する方法において、前記鉄粉の表面には、電気抵抗率が  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  以下の無機化合物が担持されていることを特徴とする土壌、水および／またはガスを浄化する方法である。

#### 【0011】

本発明の土壌、水および／またはガスを浄化する方法において、前記鉄粉の表面に担持されている前記無機化合物は、Ca、Ti、VおよびCrから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む無機化合物であり、かつ該無機化合物は、窒化物、酸化物、硫化物および炭化物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

#### 【0012】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉について、詳細に説明する。

本発明の脱ハロゲン化分解用の鉄粉は、原料鉄粉の表面に電気伝導性の無機化合物が担持されている。より具体的には、原料鉄粉の表面には、電気抵抗率  $\rho$  が  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  以下の無機化合物が担持されている。

#### 【0013】

鉄粉の表面に担持されている無機化合物の電気抵抗率  $\rho$  は、 $9 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  以下であり、好ましくは  $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$  以下、より好ましくは  $9 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$  以下、さらにより好ましくは  $1 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$  以下である。鉄粉の表面にこのような電気伝導性の無機化合物が担持されていると、地鉄と無機化合物との間で局部電池が形成され、鉄粉の還元作用、具体的には、有機ハロゲン化合物に電子を付与する能力が高められ、その結果、有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解が促進されることが考えられる。

#### 【0014】

本発明の脱ハロゲン化分解用の鉄粉は、鉄粉の表面部分に局部電池が形成され、有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解を促進するのに十分な還元作用を発揮するためには、無機化合物が鉄粉の表面に適度な被覆率で担持されていることが

好ましく、通常は鉄粉表面の1～99面積%が無機化合物の析出物で被覆されており、好ましくは5～90面積%、より好ましくは10～50面積%が無機化合物の析出物で被覆されている。

#### 【0015】

鉄粉の表面に担持されている無機化合物は、電気抵抗率 $\rho$ が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 以下の電気伝導性の無機化合物であればいずれであってもよい。このような電気伝導性の無機化合物は、例えば、Ca、Al、Ti、Mn、V、Cr、Niといった金属元素を含む化合物である。

これらの金属元素の中でも、電気抵抗率 $\rho$ が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 以下の無機化合物が得やすく、かつ無害であることから、Ca、Ti、VまたはCrであることが好ましい。

#### 【0016】

電気伝導性の無機化合物を提供し得る原子または原子団としては、フッ化物、窒化物、酸化物、硫化物、炭化物などが挙げられる。これらの中でも、電気抵抗率 $\rho$ が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 以下の無機化合物が得やすい窒化物、酸化物、硫化物または炭化物であるのが好ましい。

すなわち、本発明の有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉において、鉄粉の表面に担持されている無機化合物は、Ca、Ti、VおよびCrから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む無機化合物であって、かつ窒化物、酸化物、硫化物および炭化物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

#### 【0017】

上記の好ましい無機化合物の中でも、電気抵抗率 $\rho$ が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 以下の無機化合物が特に得やすいことから、Tiの窒化物、酸化物、硫化物または炭化物であることが特に好ましい。

#### 【0018】

このような無機化合物としては、具体的には、 $CaCrO_3$  ( $\rho = 7.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ )、 $TiO$  ( $\rho = 3 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ )、 $Ti_2O_3$  ( $\rho = 9 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ )、 $Ti_3O_5$  ( $\rho = 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ )、 $TiN$  ( $\rho = 2.17 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ )、 $TiS$  ( $\rho = 4 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ )、 $TiC$  ( $\rho = 2 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ )

、 $\text{VO}$  ( $\rho = 2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ )、 $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\rho = 1 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ )、 $\text{CrO}_2$  ( $\rho = 3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ) などが挙げられる。

#### 【0019】

鉄粉の表面には、複数種類の無機化合物が担持されていてもよい。この場合、上記好ましい無機化合物を例にとると、例えば、 $\text{Ti}$ と $\text{V}$ のように各々異なる金属元素を含む別々の無機化合物が担持されていてもよく、または、金属元素は単一であるが、窒化物と酸化物のように無機化合物を形成する原子または原子団が各々異なる別々の無機化合物が担持されていてもよい。さらに、 $\text{Ti}$ と $\text{V}$ のように各々異なる金属元素を含み、かつ窒化物と酸化物のように無機化合物を形成する原子または原子団も異なる別々の無機化合物が担持されていてもよい。ただし、本発明に有効な無機化合物の電気抵抗率 $\rho$ は、全て $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 以下であることが必要とされる。

#### 【0020】

本発明の脱ハロゲン化分解用の鉄粉の粒径、形状は特に限定されず、従来の方法で使用される鉄粉を参考に適宜選択することができる。例えば、粒径は浄化する対象の土壌や地下水の状態により適宜選択することができる。土壌に適用する場合には、相対質量比で60質量%以上が $1.06 \mu\text{m}$ のふるいを通過する程度の粒径であるのが好ましい。地下水に適用する場合で、一定の透水係数を確保する必要があるときには、相対質量比で80質量%以上が $250 \mu\text{m}$ のふるいを通過しない程度の粒径であるのが好ましい。

#### 【0021】

本発明に使用される原料鉄粉は、例えば、ミルスケールや鉄鉱石をコークスで粗還元して得た還元鉄粉を粉砕して粒度を調整し、さらに、これを水素気流中で仕上還元して、所定の純度に調整して製造する方法や、水アトマイズ法で製造された鉄粉を水素気流中で仕上還元して製造する方法によるものが好ましい。酸化物還元法、水アトマイズ法、カルボニル法などで製造された鉄粉で、下記純度に調整したものも使用できる。また、鉄屑粉等を酸洗したり、水素気流中で還元して、下記純度に調整したものも使用できる。なお、本発明の原料鉄粉として、市販の粉末冶金用純鉄粉も、使用することができる。

## 【0 0 2 2】

原料鉄粉中に含まれる鉄以外の元素、具体的にはC、Si、P、SおよびOの含量は特に限定されないが、通常はC：0.005～0.2質量%、Si：0.005～0.10質量%、Mn：0.005～0.20質量%、P：0.005～0.05質量%、S：0.005質量%以上、0.03質量%未満、O：0.005～0.90質量%である。

## 【0 0 2 3】

電気抵抗率 $\rho$ が $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ 以下の無機化合物を鉄粉の表面に担持させる方法は、無機化合物を上記した好ましい被覆率で鉄粉の表面に担持できる方法であればいずれであってもよい。このような方法としては、例えば、Ca、Al、Ti、Mn、V、Cr、Niなどの窒化物、酸化物、炭化物などの無機化合物の粉末と鉄粉との混合物を加熱することにより鉄粉の表面に無機化合物を担持させる方法、クロム酸塩のような可溶性の無機化合物塩を溶かした溶液に鉄粉を浸漬した後鉄粉を加熱することにより鉄粉の表面に無機化合物を担持させる方法、無機化合物を加熱溶融して鉄粉の表面に担持させる方法、多孔性の鉄粉の表面に粉末状または溶液の状態の無機化合物を吸着させることで鉄粉の表面に無機化合物を担持させる方法が例示される。

## 【0 0 2 4】

これらの方法のうち、加熱を含む方法においては、無機化合物の変性を防止するため、真空中で、または窒素雰囲気中若しくはアルゴン雰囲気中で加熱することが好ましく、真空装置のような特別な装置を使用する必要がなく、使用するガスが安価であることから窒素雰囲気中で加熱することが特に好ましい。

加熱温度は、鉄粉の表面に担持させる無機化合物にもよるが、通常800℃程度の温度である。また、加熱時間は、鉄粉表面における無機化合物の所望の被覆率に応じて適宜選択することができるが、好ましくは5分～120分である。

さらに、無機化合物の粉末と鉄粉の混合物を加熱する方法においては、無機化合物と鉄粉の混合比は、鉄粉表面における無機化合物の所望の被覆率に応じて適宜選択できるが、通常は1：10000～1：10であり、好ましくは1：1000～1：100である。

## 【 0 0 2 5 】

本発明は、上記したように、有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解に有効であり、特に炭化水素、より特には脂肪族炭化水素の水素原子を塩素原子などのハロゲン原子で置換した有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解に有効である。本発明により効果的に脱ハロゲン化分解することができる有機ハロゲン化合物としては、具体的には、例えば、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、メチルクロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1, 2-テトラクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 1-ジクロロエチレン、シス-1, 2-ジクロロエチレン、トランス-1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン (TCE)、テトラクロロエチレン (PCE)、1, 2-ジクロロプロパン、1, 3-ジクロロプロパン、臭化メチル、2-ブロモプロパン、1, 3-ジブロモプロパン、1, 4-ジブロモブタンおよび臭化アリルが例示される。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の土壌、水および/またはガスを浄化する方法において、脱ハロゲン化分解用の鉄粉を、汚染された土壌、地下水などの水、ガス等に含有される有機ハロゲン化合物と接触させる方法は、特に制限されず、従来提案されている方法を状況に応じて選択すればよい。例えば、有機ハロゲン化合物の濃度が高い場所、具体的には、有機ハロゲン化合物が漏洩し、激しく汚染されている土壌、地下水などの水、ガス等や、有機ハロゲン化合物が蓄積、滞留している土壌、地下水などの水、ガス等を選択して、脱ハロゲン化分解用の鉄粉を接触させるのが効率的である。

## 【 0 0 2 7 】

具体的には、下記の (a) ~ (c) の方法が例示できる。

(a) 有機ハロゲン化合物で汚染された地下水の水脈中に、本発明の脱ハロゲン化分解用の鉄粉を載置する方法、

(b) 有機ハロゲン化合物で汚染された地下水をくみ上げ、本発明の脱ハロゲン化分解用の鉄粉に接触させる方法、

(c) 有機ハロゲン化合物で汚染された土壌中に、本発明の脱ハロゲン化分解

用の鉄粉を添加する方法、

(d) 有機ハロゲン化合物で汚染された土壌を掘削し、掘削された土壌と本発明の脱ハロゲン化分解用の鉄粉を混合する方法、

(e) 有機ハロゲン化合物で汚染された土壌および/または地下水から吸引して得られたガスと本発明の脱ハロゲン化分解用の鉄粉とを接触させる方法。

#### 【0028】

本発明の土壌、水およびガスを浄化する方法において、脱ハロゲン化分解用の鉄粉を適用する環境は、土壌の場合には含水率が5質量%以上であるのが好ましい。土壌の雰囲気は好気性、嫌気性のいずれであってもよい。土壌のpHは1〜10であればよい。地下水の場合、溶存酸素の濃度は特に限定されず、広い範囲で適用できる。

#### 【0029】

土壌、水およびガス中に含まれる有機ハロゲン化合物は、脱ハロゲン化分解用の鉄粉と接触させることで脱ハロゲン化反応が進行し、ハロゲン元素を含まない無害な化合物とハロゲン化水素に分解される。例えば、TCEは鉄粉表面で電子を受け取り（還元され）、β脱離によりクロロアセチレンなどの中間体を經由して、アセチレンのような塩素を含まない化合物に分解される。あるいは、さらに反応が進む場合もあるが、いずれにしても鉄粉の表面で電子を受け取る（還元される）ことにより脱ハロゲン化反応が進行し、結果として無害な化合物へと分解される。

#### 【0030】

#### 【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### （実施例1〜4）

#### （1）脱ハロゲン化分解用の鉄粉の調製

1700℃の溶銅から、水アトマイズ法により、アトマイズ生粉を製造し、その後、水素気流中900℃で仕上還元を1時間行い、粉砕し、粒度調整を行った。この状態で鉄粉中の成分を調べたところ、鉄粉に含まれる鉄以外の元素の含量

は以下の通りであった。

C : 0.01 質量%

Si : 0.05 質量%

Mn : 0.15 質量%

P : 0.02 質量%

O : 0.01 質量%

得られた鉄粉に、TiN粉末（電気抵抗率 $\rho$  :  $2.17 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ ）を混合し、窒素ガス中で850℃に加熱することで鉄粉表面にTiNを担持させた。鉄粉に対するTiNの混合割合や加熱時間を変えることにより、TiN被覆率が5、10、30および50面積%の脱ハロゲン化分解用の鉄粉を得た。続いて、TiNを担持させた鉄粉を再粉碎して、篩分級により、所定の粒度（60質量%が75  $\mu m$ の篩目を通過）に調整した。なお、鉄粉表面のTiN被覆率はSEM観察により測定した。

#### 【0031】

##### （2）土壤中の有機塩素化合物の分解試験

あらかじめ40℃のオーブンで2日間乾燥させた平均粒径176  $\mu m$ の砂質土壌を、上記により調製した脱ハロゲン化分解用の鉄粉と混合し、総質量40 g、鉄粉混合率1質量%の試料を調製した。なお、鉄粉を添加しないものをブランクとした。

この試料を、容量100 mLのガラスバイアル瓶に入れて、フッ素樹脂製ライナー付きブチルゴム栓をアルミキャップで締めつけて、封入した。

#### 【0032】

トリクロロエチレン（関東化学（株）製；試薬特級）（TCE）を蒸留水に溶解し、濃度973 mg/Lの水溶液を調製した。これをマイクロシリンジを用いて、前記試料を封入したバイアル瓶に4.5 mL添加し、試料の含水率を10質量%に調整した。得られた試料を23℃の恒温室中に保管し、3日後に、ヘッドスペース部のガスを、ガスタイトシリンジで50  $\mu L$ 採取し、GC/FID装置でトリクロロエチレンの濃度を分析した。3日後に、各サンプルのトリクロロエチレンの濃度とブランクのトリクロロエチレンの濃度の比率で分解速度を評価し

た。評価結果は表 1 に示した。

### 【0033】

#### (3) 地下水中の有機塩素化合物の分解試験

脱イオン水に  $\text{CaCO}_3$  (関東化学(株)製: 試薬特級) を溶解し、濃度 0.4 ミリモルの水溶液を調製し、これを模擬地下水とした。模擬地下水を、容量 50 mL のガラスバイアル瓶の口許まで入れて、グローブボックス内で窒素ガスを吹き込み、完全に脱気してから、上記により調製した脱ハロゲン化分解用の鉄粉 5 g を添加し、フッ素樹脂製ライナー付きブチルゴム栓をアルミキャップで締めつけて、ヘッドスペースがない状態で封入した。なお、この時の総液量はあらかじめ、各瓶について測定しておいた。ここで、鉄粉を添加しないものをブランクとした。

### 【0034】

つぎに、水質分析用トリクロロエチレン標準原液 (1 mg/mL - メタノール; 関東化学(株)製) を、マイクロシリンジで適量ずつ前記瓶に添加して、トリクロロエチレン濃度を 5 mg/L に調整した。得られた試料を 23°C の恒温室で、回転式振盪器を用いて、60 rpm で 3 日間振盪した。

### 【0035】

別途、GC/MS 分析用の容量 25 mL のバイアス瓶に、脱イオン水を用いて調製した 300 g/L 塩化ナトリウム水溶液 9.8 mL を入れて用意した。

3 日間振盪した前記試料をマイクロシリンジを用いて 200  $\mu$ L 採取し、前記塩化ナトリウム水溶液に添加して、総液量を 10 mL とし、直ちにフッ素樹脂製ライナー付きセブタムにて封入した。得られた試料を、JIS K 0125 の用水・排水中の揮発性有機化合物試験法に準拠して、ヘッドスペース GC/MS 法によって、トリクロロエチレンの濃度を分析した。3 日後に、各サンプルのトリクロロエチレンの濃度とブランクのトリクロロエチレンの濃度の比率で分解速度を評価した。分解測定試験の結果は表 1 に示した。

### 【0036】

#### (実施例 5 ~ 8)

TiN 粉末の代わりに、TiO 粉末 (電気抵抗率:  $3 \times 10^{-11} \Omega \cdot \text{m}$ ) を用



いて、実施例 1 ～ 4 と同様の手順で脱ハロゲン化分解用の鉄粉を調製し、土壌中の有機塩素化合物の分解試験と地下水中のトリクロロエチレンの分解試験を実施した。結果は表 1 に示した。

# 【 0 0 3 7 】

(実施例 9 ～ 1 2)

T i N 粉末の代わりに、 $V_2 O_3$  (電気抵抗率  $\rho : 1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ ) を用いて、実施例 1 ～ 4 と同様の手順で脱ハロゲン化分解用の鉄粉を調製し、土壌中の有機塩素化合物の分解試験と地下水中のトリクロロエチレンの分解試験を実施した。結果は表 2 に示した。

# 【 0 0 3 8 】

(比較例 1)

1 7 0 0 °C の溶鋼から、水アトマイズ法により、アトマイズ生粉を製造し、その後、水素気流中 9 0 0 °C で仕上還元を 1 時間行い、粉砕し、粒度調整を行った。この状態で鉄粉中の成分を調べたところ、鉄粉に含まれる鉄以外の元素の含量は以下の通りであった。

C : 0 . 0 1 質量%

S i : 0 . 0 5 質量%

M n : 0 . 1 5 質量%

P : 0 . 0 2 質量%

O : 0 . 0 1 質量%

得られた鉄粉に無機化合物を焼結させることなく、実施例 1 と同様に土壌中の有機塩素化合物の分解試験と地下水中の有機塩素化合物の分解試験を行った。分解測定試験の結果は表 1 に示した。

# 【 0 0 3 9 】

(比較例 2)

T i N 粉末の代わりに、電気抵抗率  $\rho$  が  $1 . 4 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  以上の  $T i O_2$  粉末 (電気抵抗率  $\rho : 1 . 2 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ ) を用いて、 $T i O_2$  被覆率 9 0 % (面積%) の鉄粉を調製し、実施例 1 と同様に土壌中の有機塩素化合物の分解試験と地下水中の有機塩素化合物の分解試験を行った。分解測定試験の結果は表 1

に示した。

【 0 0 4 0 】

無機化合物が担持されていない鉄粉（比較例 1）の場合や、電気抵抗率  $\rho$  が  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  よりも大きい無機化合物（ $TiO_2$ ）を担持させた鉄粉（比較例 2）の場合は、3 日経過しても、トリクロロエチレンの濃度が減少していないのに対し、電気抵抗率  $\rho$  が  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  以下の無機化合物（ $TiN$ （電気抵抗率  $\rho : 2.17 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$ ）、 $TiO$ （電気抵抗率  $\rho : 3 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ ））及び  $V_2O_3$ （電気抵抗率  $\rho : 1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ ）を担持した本発明の脱ハロゲン化分解用の鉄粉（実施例 1 ～ 12）の場合は、明らかに濃度の減少が認められる。

【 0 0 4 1 】

表 1

例	脱ハロゲン化分解用の鉄粉		有機塩素化合物分解試験 <sup>1)</sup>	
	粒径 (75 $\mu\text{m}$ の篩の通過量)		土 壌 地 下 水	
	(質量%)	(面積%)		
実施例 1	60 質量%以上	TiN 5	0.05	0.06
2	60 質量%以上	TiN 10	0.01	0.02
3	60 質量%以上	TiN 30	0.02	0.01
4	60 質量%以上	TiN 60	0.10	0.20
比較例 1	60 質量%以上	0	0.99	0.98
実施例 5	60 質量%以上	TiO 5	0.20	0.30
6	60 質量%以上	TiO 10	0.03	0.05
7	60 質量%以上	TiO 30	0.02	0.03
8	60 質量%以上	TiO 60	0.70	0.80
比較例 2	60 質量%以上	TiO <sub>2</sub> 90	0.97	0.98

1) 3 日後の TCE 濃度とブランクの TCE 濃度との比

2) 電気抵抗率 TiN  $2.17 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ TiO  $3 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ TiO<sub>2</sub>  $1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}$

## 【0042】

表 2

例	脱ハロゲン化分解用鉄粉		有機塩素化合物分解試験 <sup>1)</sup>	
	粒径 (75 $\mu$ m の篩の通過量) (質量%)	無機化合物被覆率 (面積%)	土 壤	地 下 水
実施例 9	60 質量%以上	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5	0. 60	0. 70
10	60 質量%以上	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10	0. 10	0. 15
11	60 質量%以上	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30	0. 12	0. 13
12	60 質量%以上	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60	0. 80	0. 85

1) 3日後のTC E濃度とブランクのTC E濃度との比

2) 電気抵抗率  $V_2 O_3$   $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$

【0043】

【發明の效果】

本発明の脱ハロゲン化分解用の鉄粉は、有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解速度が速く、しかも、鉄粉に含まれる金属により二次公害の虞がなく、低コストであり、かつ従来の鉄粉を利用した、汚染された有機ハロゲン化合物を含有する土壌、地下水等の無害化方法にそのまま適用することができるため、極めて実用性が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 土壌、地下水等の水、ガス中の有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解速度が速く、かつ鉄粉に含まれる金属による二次汚染の問題やコスト問題が解決された有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉の提供と、前記鉄粉を用いて、汚染された土壌、地下水等の水、ガス中の有機ハロゲン化合物を迅速に浄化する方法の提供。

【解決手段】 鉄粉の表面に、電気抵抗率が  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$  以下である無機化合物が担持されている有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化分解用の鉄粉と、該鉄粉を、土壌、水およびガス中の少なくとも一つに含有される有機ハロゲン化合物と接触させて、該有機ハロゲン化合物を脱ハロゲン化分解して、該有機ハロゲン化合物で汚染された土壌、水および／またはガスを浄化する方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001258]

1. 変更年月日	1990年 8月13日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
氏 名	川崎製鉄株式会社